

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302550

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 9 B	11/04	C 0 9 B 11/04
	11/12	11/12
	11/26	11/26
		B
		C
	11/28	11/28
		B
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平10-113970

(22) 出願日 平成10年(1998)4月23日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 藤原 淑記

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

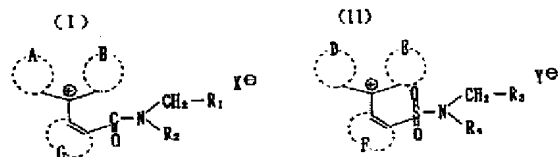
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 トリアリールメタン化合物及び該化合物を含有する熱現像感光材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 特定の親水的コロイド層を染色し、処理時に消色する染料及び該染料を含有する熱現像感光材料。

【解決手段】 カルバモイル、スルファモイル基を有する一般式 I 又は II のトリフェニルメタン染料及び該染料を含有する熱現像感光材料。



(A、B、D、E、F、Gは置換もしくは無置換のアリール基又は芳香族ヘテロ環基を、R₁、R₃は各々電子吸引性基を、R₂、R₄は各々置換もしくは無置換アルキル基を、X、Yは各々対イオンを表す。またAとB、またはDとEは各々ヘテロ原子を介して連結してもよい。)

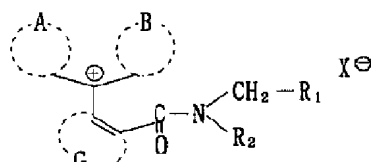
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I) または (II) で表され*

*る化合物。

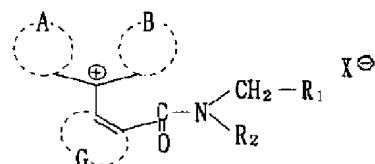
【化1】

一般式 (I)



式中、A、B、D、E、F及びGは置換もしくは無置換のアリール基又は芳香族ヘテロ環基を表す。R₁、R₃は各々電子吸引性基を表し、R₂、R₄は各々置換もしくは無置換アルキル基を表す。X、Yは各々対イオンを表す。また、AとB、またはDとEは各々ヘテロ原子を介して連結していてもよい。

一般式 (I)



式中、A、B、D、E、F及びGは置換もしくは無置換のアリール基又は芳香族ヘテロ環基を表す。R₁、R₃は、各々電子吸引性基を表し、R₂、R₄は各々置換もしくは無置換アルキル基を表す。X、Yは各々対イオンを表す。また、AとB、またはDとEは各々ヘテロ原子を介して連結していてもよい。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規なトリアリールメタン化合物及び該化合物を含有する熱現像感光材料に関する。さらに詳しくは、加熱処理により容易に全面消色する着色層を支持体上に有する熱現像感光材料に関する。

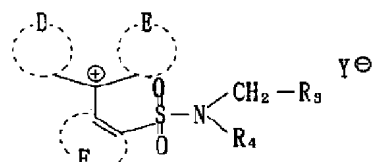
【0002】

【従来の技術】 熱現像感光材料においては、特定の波長の光を吸収させる目的で感光性ハロゲン化銀乳剤層または別の層を着色することがしばしば行われる。

【0003】 例えば、ハロゲン化銀乳剤層に入射すべき光の分光組成を制御する必要があるとき、写真感光材料上の乳剤層よりも支持体から遠い側に着色層が設けられる。このような着色層はフィルター層とも呼ばれる。重層カラー感光材料のごとく写真乳剤層が複数ある場合にはフィルター層がそれらの中間に位置することもある。

【0004】 また、乳剤層を通過する際あるいは透過後に散乱された光が、乳剤層と支持体の界面、あるいは乳剤層と反対側の感光材料の表面で反射されて再び乳剤層中に入射する現象に起因する画像のボケ、すなわちハレーションを防止することを目的として、乳剤層と支持体★50

一般式 (II)

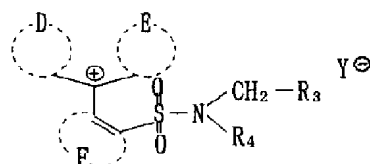


10※【請求項2】 加熱処理により消色する着色層を有する熱現像感光材料において、該着色層に、下記一般式 (I) 及び (II) で表わされる化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【化2】

※

一般式 (II)



★の間、あるいは支持体の乳剤層とは反対の面に着色層を設けることが行われる。このような着色層はハレーション防止層と呼ばれる。重層カラー感光材料の場合には、各層の中間にハレーション防止層が置かれることもある。

【0005】 さらに、乳剤層中での光の散乱に基づく画像鮮鋭度の低下（この現象は一般にイラジエーションと呼ばれている）を防止するために、乳剤層を着色することも行われる。

30

【0006】 通常100℃～200℃で短時間の簡単な加熱によって処理される熱現像感光材料の場合には、これらの着色層すなわちハレーション防止層、イラジエーション防止層、フィルター層は、熱現像条件下またはその後の加熱条件下で完全に脱色する必要がある。また、これらの色素は写真化学的に不活性でなければならない。すなわち、ハロゲン化銀乳剤層の性能に化学的な意味での悪影響、例えば感度の低下、潜像退行、あるいはかぶりを与えないことが必須である。

40

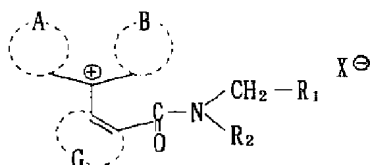
【0007】 熱現像システムで加熱処理により消色するシステムとしては、例えば米国特許第3745009号、第3615432号、第4033948号、第4088497号、第4196002号、第4153463号、第4197131号、第4283487号、特開昭59-182436号および特開平3-26765号等に開示されている。しかしながら、これらは、完全に消色させるためには過剰の消色剤が大量に必要なために膜厚が厚くなったり、反応生成物が着色したり、色素がハロゲン化銀に対して悪影響を及ぼす等の問題点を有して

いた。また、米国特許第4290955号、特登第2520210号に記載されているいわゆるキサンテン化合物では、閉環消色後、微量の酸性条件でも復色してしまう。

【0008】

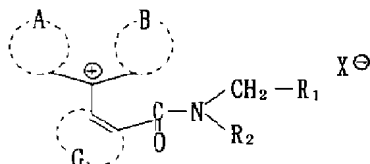
【発明が解決しようとする課題】本発明はこれら先行技術の問題点を改良したものである。すなわち、本発明の目的は経時安定でしかも加熱処理時の消色性が優れ、復*

一般式 (I)



【0012】式中、A、B、D、E、F及びGは置換もしくは無置換のアリール基又は芳香族ヘテロ環基を表す。R₁、R₃は各々電子吸引性基を表し、R₂、R₄は各々置換もしくは無置換アルキル基を表す。X、Yは各々対イオンを表す。また、AとB、またはDとEは各々ヘテロ原子を介して連結していてもよい。

一般式 (I)



【0015】式中、A、B、D、E、F及びGは置換もしくは無置換のアリール基又は芳香族ヘテロ環基を表す。R₁、R₃は、各々電子吸引性基を表し、R₂、R₄は各々置換もしくは無置換アルキル基を表す。X、Yは各々対イオンを表す。また、AとB、またはDとEは各々ヘテロ原子を介して連結していてもよい。

【0016】一般式 (I) および (II) について詳細に説明する。A、B、D、Eはアリール基、ヘテロアリール基を表し、電子供与性基（例えばジアルキルアミノ基、アルコキシ基等）をオルトもしくはパラ位にもつものが好ましい。特に好ましいものはp-ジアルキルアミノフェニル基、o-アルコキシ-p-ジアルキルアミノフェニル基、1,2-ジアルキル-3-インドリル基であり、また、AとB、DとEが酸素原子を介してキサンテン環を形成してもよい。

【0017】GおよびFは5または6員環を形成するのに必要な原子群を表し、5または6員環の具体例としてはベンゼン環、ナフタレン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ピリジン環、ピラジン環、キノキサリン環等を挙げることができる。これらの中ではベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環が特に好ましい。

*色しない熱現像感光材料を提供することである。

【0009】

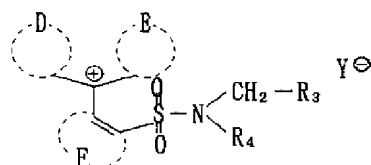
【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記(1)、(2)によって達成された。

【0010】(1) 下記一般式 (I) または (II) で表される化合物。

【0011】

【化3】

一般式 (II)

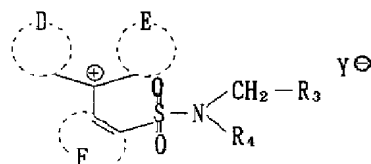


※【0013】(2) 加熱処理により消色する着色層を有する熱現像感光材料において、該着色層に、下記一般式 (I) 及び (II) で表わされる化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【0014】

【化4】

一般式 (II)



★【0018】XおよびYは-1価の電荷を有する残基を表し、好ましい例としては、Cl⁻、Br⁻、I⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、PF₆⁻、HSO₄⁻、TsO⁻、CF₃SO₃⁻等を挙げることができる。

【0019】R₁、R₃で表される電子吸引性基としては、ハロゲン原子（例えばクロル原子、ブロム原子、フッ素原子等）、ハロアルキル基（トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等）、アシル基（例えばアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等）、アシルオキシ基（例えばアセトキシ基）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基等）、カルバモイル基（例えばカルバモイル、モルホリノカルボニル基等）、スルファモイル基（例えばスルファモイル基、モルホリノスルホニル基等）、シアノ基等を表す。好ましくはハロゲン、ハロアルキル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、およびシアノ基であり、さらに好ましくはハロゲン、ハロアルキル基、シアノ基である。

【0020】R₂、R₄で表される置換基としては、置換または無置換のアルキル基を表し、炭素原子数1~18、好ましくは1~7、特に好ましくは1~4のアルキル基、無置換アルキル基（例えば、メチル、エチル、プ

ロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシルなど)、及び置換アルキル基である。置換アルキル基としては上記アルキル基への置換分としてハロゲン原子(例えばクロール原子、ブロム原子など)、ヒドロキシ基、アルキルチオ基、アルキルカルボニル基、フェニル基、シアノ基、炭素数4までのアルコキシ基、カルバモイル基、スルファ*

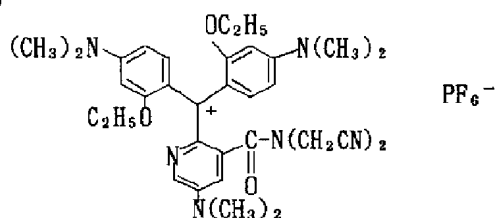
*モイル基などであり、アルコシアルキル基、シアノアルキル基、アルキルチオアルキル基、アルキルカルボニルアルキル基が好ましい。

【0021】以下に具体例を示すが、本発明に用いることのできる色素はこれらに限定されるものではない。

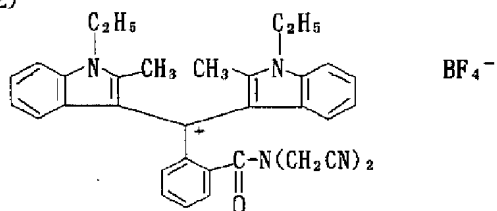
【0022】

【化5】

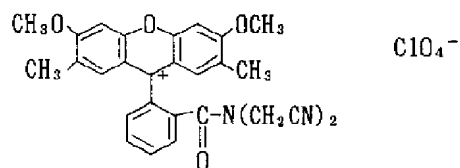
(1)



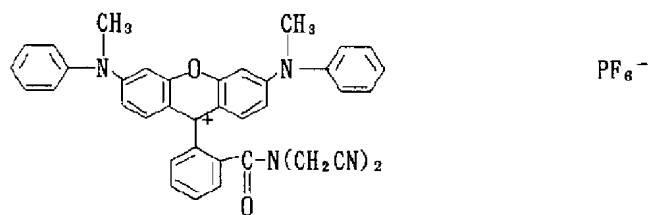
(2)



(3)



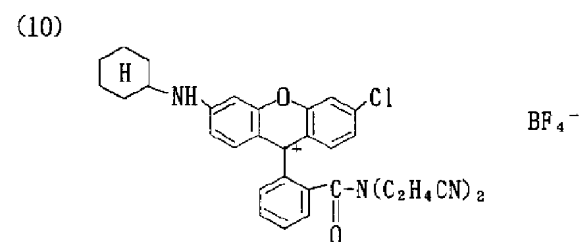
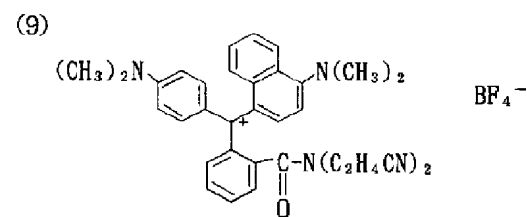
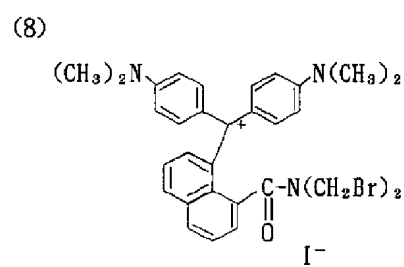
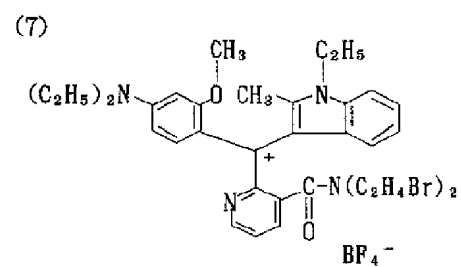
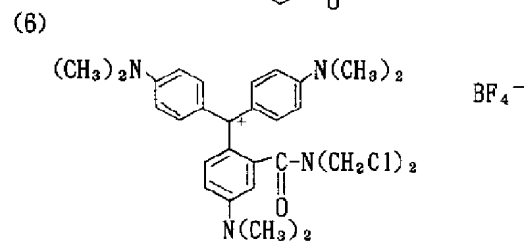
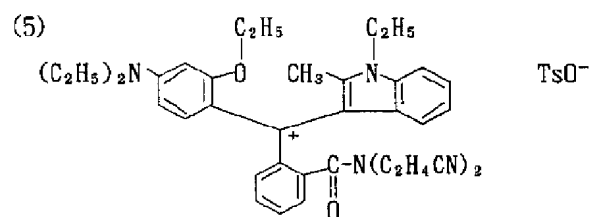
(4)



【0023】

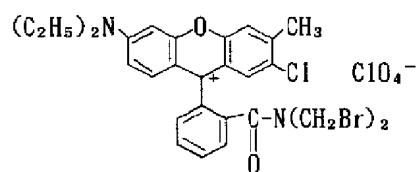
※40※【化6】

.....7

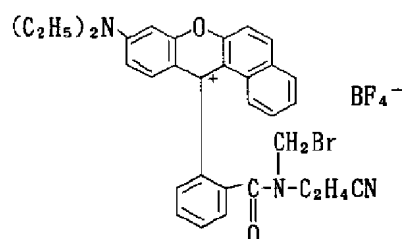


9

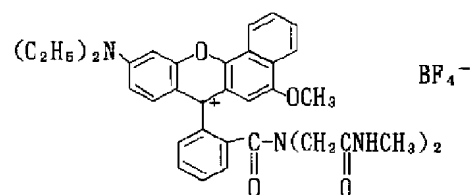
(11)



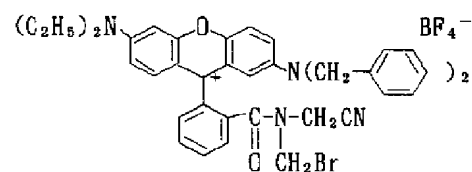
(12)



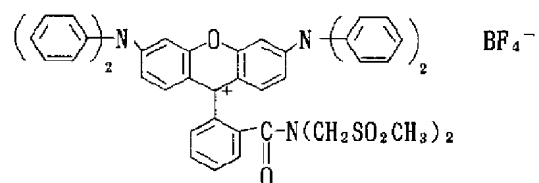
(13)



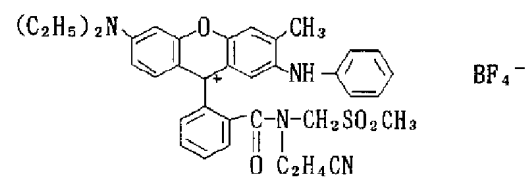
(14)



(15)



(16)

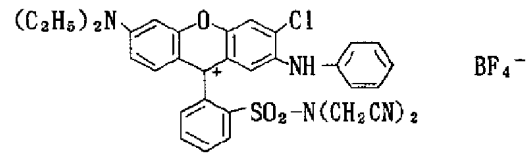


【0025】

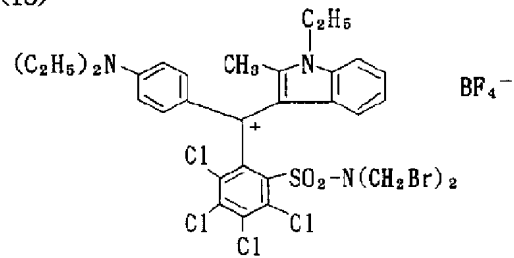
* * 【化8】

11

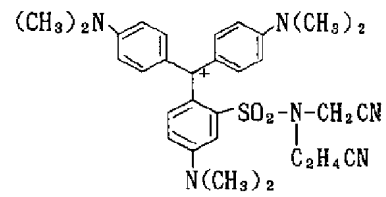
(17)



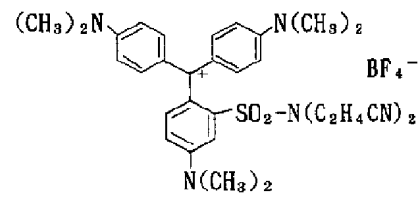
(18)



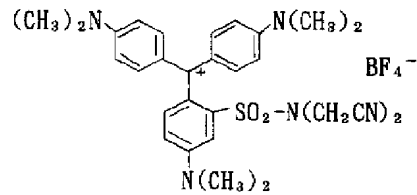
(19)



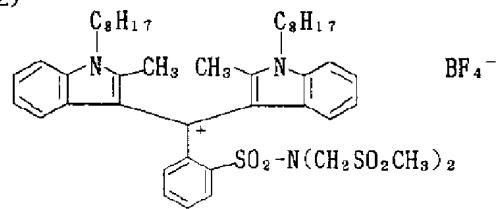
(20)



(21)

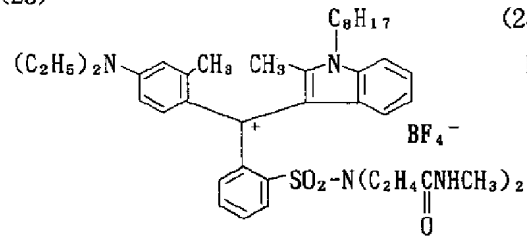


(22)

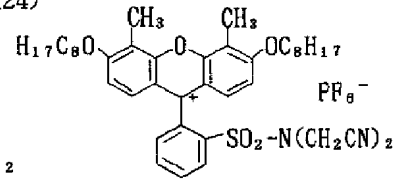


13

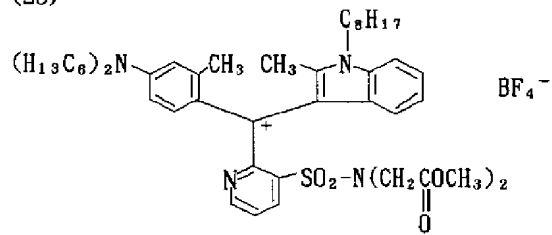
(23)



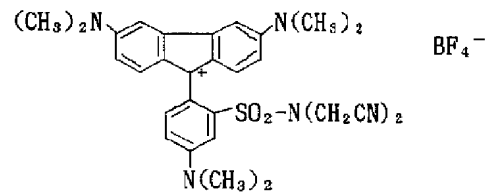
(24)



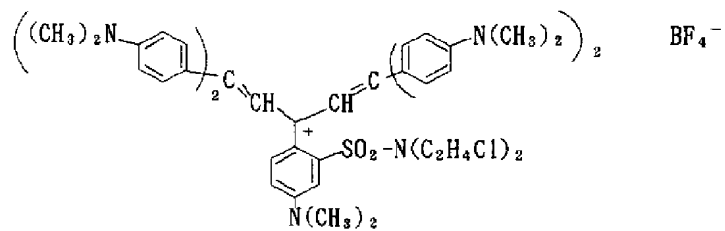
(25)



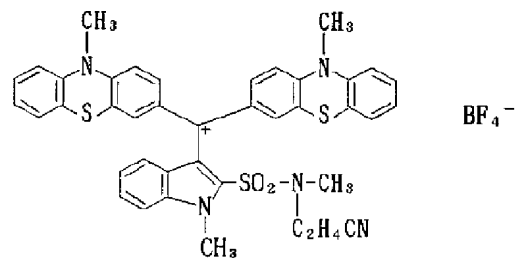
(26)



(27)

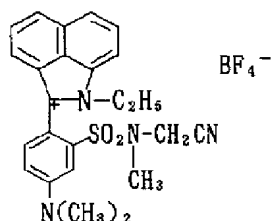


(28)

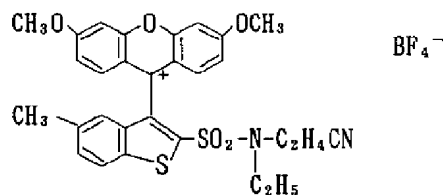


15

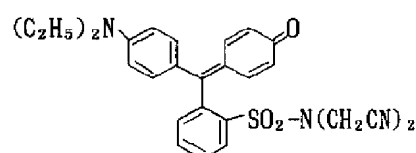
(29)



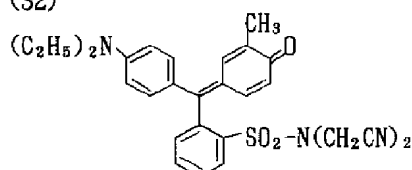
(30)



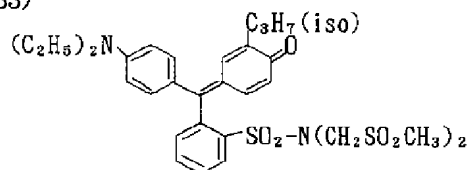
(31)



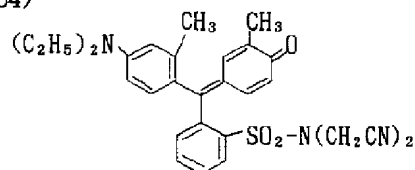
(32)



(33)



(34)



【0028】本発明に使用し得るハロゲン化銀乳化剤は、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、あるいは塩臭化銀、塩ヨウ化銀、塩臭化銀、塩ヨウ臭化銀のいずれでも良い。粒子内のハロゲン組成が均一であっても良い。表面と内部で組成の異なった多重構造であっても良い（特開昭57-154232号、同58-108533号、同59-48755号、同59-52237号、米国特許第4433048号およびEP100984号）。また、粒子の厚みが0.5μm以下、粒径は少なくとも0.6μmで平均アスペクト比が5以上の平板粒子（米国特許第4414310号、同4435499号、およびOLS3241646A1等）あるいは粒子サイズ分布の均一に近い単分散乳剤（特開昭57-178235号、同58-100846号、同58-14829号、WO83/02338A1号、EP64412A3、および同83377A1等）も本発明に使用し得る。晶癖、ハロゲン組成、粒子サイズ、粒子サイズ分布等が異なった2種以上のハロゲン化銀を併用しても良い。粒子サイズの異なる2種以上の単分散乳剤を混合して階調を

*調節することもできる。

【0029】本発明で用いられるハロゲン化銀の粒子サイズは、平均粒径が、0.001μmから10μmのものが好ましく、0.01μmから5μmのものがさらに好ましい。これらのハロゲン化銀乳剤は、酸性法、中性法または、アンモニア法のいずれで調製しても良く、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩との反応形式としては、片側混合法、同時混合法またはこれらの組み合わせのいずれでも良い。粒子を銀イオン過剰の下で形成する逆混合法、またはpAgを一定に保つコントロールド・ダブルジェット法も採用できる。また粒子成長を速めるため、添加する銀塩およびハロゲン塩の添加濃度、添加量、または添加速度を上昇させても良い（特開昭55-142329号、同55-158124号、米国特許3650757号等）。

【0030】エピタキシャル型のハロゲン化銀乳剤も使用できる（特開昭56-16124号、米国特許4094684号）。

【0031】本発明で有機銀塩酸化剤を併用せずにハロ

ゲン化銀を単独で使用するときは、好ましくはヨウ化銀結晶のX線パターンを認め得るような塩ヨウ化銀、ヨウ臭化銀、塩ヨウ化銀である。例えば臭化カリウム溶液中に硝酸溶液を添加して臭化銀粒子を作り、さらにヨウ化カリウムを添加すると上記の特性を有するヨウ臭化銀が得られる。

【0032】本発明で使用するハロゲン化銀粒子の形成段階において、ハロゲン化銀溶剤としてアンモニア、特公昭47-11386号に記載の有機チオエーテル誘導体または特開昭53-144319号に記載されている含硫黄化合物等を用いることができる。粒子形成、または物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、トリウム塩などを共存させても良い。

【0033】さらに高照度不軌、低照度不軌を改良する目的で塩化イリジウム(III)、(IV)、ヘキサクロロイリジウム酸アンモニウム等の水溶性イリジウム塩、あるいは塩化ロジウム等の水溶性ロジウム塩を用いることができる。

【0034】ハロゲン化銀乳剤は沈殿形成後あるいは物理熟成後に可溶性塩類を除去しても良く、このためヌーデル水洗法や沈降法に従うことができる。ハロゲン化銀乳剤は未熟性のまま使用しても良いが通常は化学増感して使用する。通常型感材用乳剤で公知のカルコゲン増感法、還元増感法、貴金属増感法等を単独または組み合わせて用いることができる。これらの化学増感法を含窒素複素環化合物の存在下で行うこともできる(特開昭58-126526号、同58-215644号)。

【0035】本発明のハロゲン化銀乳剤は、主として潜像が粒子表面に形成される表面潜像型であっても、粒子内部に形成される内部潜像型であっても良い。内部潜像型乳剤を用いる場合には造核剤を併用した直接反転乳剤を使用するのが好ましい。この目的に適した内部潜像型乳剤は米国特許第2592250号、同3761276号、特公昭57-136641号等に記載されている。組み合わせるのに好ましい造核剤は、米国特許第3227552号、同4245037号、同4255511号、同4266013号、同4276364号およびOLS2635316号に記載されている。

【0036】本発明において使用される感光性ハロゲン化銀の塗設量は銀換算 $1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 50\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $50\text{mg}/\text{m}^2 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$ の範囲である。

【0037】本発明においては感光性ハロゲン化銀に光に対して比較的安定な有機銀塩を酸化剤として併用することができる。この場合、感光性ハロゲン化銀と有機銀塩とは接触状態もしくは接近した距離にあることが必要である。80℃好ましくは100℃以上の温度に加熱されると、ハロゲン化銀の潜像を触媒として、有機金属酸酸化剤がレドックスに関与すると考えられる。

【0038】このような有機銀塩酸化剤を形成するのに

使用し得る有機化合物としては、脂肪族もしくは芳香族のカルボン酸、メルカプト基もしくは α -水素を有するチオカルボニル基含有化合物、およびイミノ基含有化合物等が挙げられる。

【0039】脂肪族カルボン酸の銀塩としては、ペヘン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、カプリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、フロイン酸、リノール酸、リノレン酸、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、酢酸、酪酸または樟脳酸から誘導される銀塩が典型例として挙げられる。これらの脂肪酸のハロゲン原子もしくは水酸基置換体またはチオエーテル基を有する脂肪族カルボン酸から誘導される銀塩もまた使用できる。

【0040】芳香族カルボン酸およびその他のカルボキシル基含有化合物の銀塩としては、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、*o*-, *m*-もしくは*p*-メチル安息香酸、2,4-ジクロロ安息香酸、アセトアミド安息香酸、*p*-フェニル安息香酸、没食子酸、タンニン酸、フタル酸、テレフタル酸、サリチル酸、フェニル酢酸、ピロメリット酸または3-カルボキシメチル-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオン等から誘導される銀塩が代表例として挙げられる。

【0041】メルカプトまたはチオカルボニル基を有する化合物の銀塩としては、3-メルカプト-4-フェニル-1,2,4-トリアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-5-アミノチアジアゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、*S*-アルキルチオグリコール酸(アルキル炭素数12~22)、ジチオ酢酸等ジチオカルボン酸類;チオステアロアミド等チオアミド類;5-カルボキシ-1-メチル-2-フェニル-4-チオピリジン、メルカプトトリアジン、2-メルカプトベンゾオキサゾール、メルカプトオキサジアゾールまたは3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール等米国特許第4123274号記載のメルカプト化合物から誘導される銀塩等が挙げられる。

【0042】イミノ基を有する化合物の銀塩としては、特公昭44-30270号または同5-18416号記載のベンゾトリアゾールもしくはその誘導体、例えばベンゾトリアゾール、メチルベンゾトリアゾール等のアルキル置換ベンゾトリアゾール類;5-クロロベンゾトリアゾール等のハロゲン置換ベンゾトリアゾール類;ブチルカルボイミドベンゾトリアゾール等のカルボイミドベンゾトリアゾール類;特開昭58-118639号記載のニトロベンゾトリアゾール類、特開昭58-118638号記載のスルホベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾールもしくはその塩、またはヒドロキシベンゾトリアゾール等;米国特許第4220709号記載の1,2,4-トリアゾールや1*H*-テトラゾール、カルバゾール、サッカリン、イミダゾールおよびその誘導体等から誘導される銀塩が代表例として挙げられる。

【0043】また、RD17029(1978年6月)に記載されている銀塩やステアリン酸銅等の銀塩以外の有機金属、特開昭60-113235号記載のフェニルプロピオール酸等アルキニル基を有するカルボン酸の銀塩も本発明で使用する。

【0044】以上の有機銀塩は感光性ハロゲン化銀1molあたり、0.01~500molが好ましく、さらに好ましくは0.3~30molを併用することができる。感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の塗布量合計は銀換算で0.05~20g/m²が好ましく、さらに好ましくは0.1~10g/m²である。

【0045】本発明に用いられるハロゲン化銀は、色素類によって分光増感されていても良い。用いられる色素には、メチン色素、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ポロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキシノール色素が含まれる。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも利用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核等；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；およびこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、すなわち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンゾイミダゾール核、キノリン核等が適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていても良い。メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダトイン核、2-チオオキサゾリン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核等の5~6員異節環核を適用することができる。

【0046】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは、特に強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。例えば、含窒素異節環基で置換されたアミノスリチル化合物(例えば米国特許第2933390号、同3635721号に記載のもの)、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物(例えば米国特許第3743510号に記載のもの)、カドミウム塩、アザインデン化合物等を含んでもよい。米国特許第3615613号、同3615641号、同3617295号、同3635721号に記載の組み合わ

せは特に有用である。

【0047】本発明の熱現像感光材料には、還元剤を用いることができるが、これは熱現像感光材料の分野で通常用いられているものを使用することができる。

【0048】本発明に用いることのできる還元剤としては、例えば米国特許第3531286号、同3761270号、同3764328号、同3342599号、同3719492号各明細書、またリサーチデスクロージャーNo. 12146、No. 15108、No. 15127および特開昭56-27132号、同53-135628号、同57-79035号の各公報に記載のp-フェニレンジアミン系およびp-アミノフェノール系現像主薬、フォスフォロアミドフェノール系、スルホンアミドアニリン系現像主薬、またヒドラゾン系発色現像主薬、フェノール類、スルホンアミドフェノール類、またはポリヒドロキシベンゼン類、ナフトール類、ヒドロキシビナフチル類、メチレンビスナフトール類、メチレンビスフェノール類、アスコルビン酸、3-ピラゾリドン類、ピラズロン類、ヒドラジン類、ヒドラジド類等を用いることができる。

【0049】特に好ましい還元剤としては、ヒンダードフェノール類、メチレンビスフェノール類、ヒドラジド類、スルホンアミドフェノール類等が挙げられる。還元剤は2種以上同時に用いても良い。

【0050】本発明の熱現像感光材料に用いられる還元剤の使用量は、使用される感光性ハロゲン化銀の種類、有機酸銀塩の種類およびその他の添加剤の種類などに依存し必ずしも一定ではないが、通常好ましくは、感光性ハロゲン化銀1molに対して0.01mol~1500molであり、さらに好ましくは、0.1mol~200molである。

【0051】本発明においては銀塩と還元剤との反応を促進するために種々の促進剤を用いることができる。促進剤としては、反応系を塩基性にして現像を促進する化合物があり、これには塩基または塩基プレカーサーがある。

【0052】塩基または塩基プレカーサーには種々のものが知られている。ここで言う塩基プレカーサーは加熱により塩基成分を放出するものであり、立体的にかさ高い有機塩基が好ましい。

【0053】好ましい塩基の例としては、脂肪族アミン類(トリアルキルアミン類、ヒドロキシアルキルアミン類、脂肪族ポリアミン類)、芳香族アミン類(N-アルキル置換芳香族アミン類、N-ヒドロキシアルキル置換芳香族アミン類およびビス〔p-(ジアルキルアミノ)フェニル〕メタン類)、複素環状アミン類、多置換アミジン類、環状アミジン類、多置換グアニジン類、環状グアニジン類、多置換ビスグアニジン類が挙げられ、pK_aが8以上のものが好ましく、pK_aが10以上のものがさらに好ましい。

【0054】塩基を感光材料中に含ませる場合は、プレカーサーの形で添加するのが好ましい。塩基プレカーサーとしては、加熱により脱炭酸して分解する有機酸と塩基の塩、分子内求核置換反応、ロッセン転位、ベックマン転位等の反応により分解してアミン類を放出する化合物など、加熱により何らかの反応を起こして塩基を放出するものが好ましく用いられる。好ましい塩基プレカーサーとしては英国特許第998949号等に記載のトリクロロ酢酸の塩、米国特許第4060420号に記載の α -スルホニル酢酸の塩、特開昭59-180537号に記載のプロピオール酸類の塩、米国特許第4088496号に記載の2-カルボキシカルボキサミド誘導体、ロッセン転位を利用した特開昭59-168440号に記載のヒドロキサムカルバメート類、加熱によりニトリルを生成する特開昭59-157637号に記載のアルドキシムカルバメート類等が挙げられる。その他、英国特許第998945号、米国特許第3220846号、特開昭50-22625号、英国特許第2079480号に記載の塩基プレカーサーも有用である。これらの塩基は単独でも、また数種の併用でも使用できる。

【0055】また、これらの塩基または塩基プレカーサーの添加量は広い範囲で用いることができる。有用な範囲は感光材料の塗布乾膜を重量に換算したものの50wt%以下、さらに好ましくは0.01wt%~40wt%の範囲である。

【0056】本発明において、消色性色素は種々の方法で画像記録材料中に導入することができる。例えば、水または親水性有機溶媒に溶かした溶液を必要に応じてバインダーと共に直接支持体上に塗設することができる。また、米国特許第2322027号記載の方法などの公知の方法により感光材料の層中に導入することができる。その場合下記のごとき高沸点有機溶媒、低沸点有機溶媒を用いることができる。

【0057】例えばフタル酸アルキルエステル（ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等）、リン酸エステル（ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート等）、クエン酸エステル（例えばアセチルクエン酸トリブチル）、安息香酸エステル（例えば安息香酸オクチル）、アルキルアミド（例えばジエチラウリルアミド）、脂肪酸エステル類（例えばジブトキシエチルサクシネート、ジオクチルアゼレート）、トリメシン酸エステル類（例えばトリメシン酸トリブチル）等の高沸点有機溶媒；または沸点約30~1000℃の有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルのような低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、シクロヘキサノン等に溶解した後、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とを混合して用いても良い。

【0058】また、特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている重合物による分散性も使用できる。また親水性コロイドに分散する際に、種々の界面活性剤を用いることができる。

【0059】本発明に用いられるバインダーは、単独であるいは組み合わせて含有することができる。このバインダーには主に親水性のものを用いることができる。親水性のバインダーとしては、透明か半透明の親水性バインダーが代表的であり、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体、セルロース誘導体等の蛋白質や、デンプン、アラビアガム等の多糖類のような天然物と、ポリビニルアルコール、変成ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体等の水溶性のポリビニル化合物のような合成重合物質を含む。他の合成重合物質には、ラテックスの形で、特に写真材料の寸度安定性を増加させる分散上ビニル化合物がある。

【0060】本発明における感光性材料に用いられる支持体は、処理温度に耐えることのできるものである。一般的な支持体としては、ガラス、紙、金属およびその類縁体が用いられるばかりでなく、アセチルセルロースフィルム、セルローズエステルフィルム、ポリビニルアセタールフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルムおよびそれらに関連したフィルムまたは樹脂材料が含まれる。また、ポリエチレンなどのポリマーによってラミネートされた紙支持体も用いることができる。米国特許第3634089号、同第3725070号記載のポリエステルは好ましく用いられる。

【0061】本発明の熱現像感光材料は必要に応じて保護層、カール防止層、蛍光増白剤、退色防止剤、顔料、水放出剤、熱重合防止剤、界面活性剤、熱溶剤等を含んでいても良い。

【0062】本発明の消色性色素は感光材料のどの層に添加させても良い。すなわち、感光材料のどの層を本発明でいう着色層にしても良い。例えば、本発明の着色組成物はハレーション防止の目的で乳剤層の下または支持体の裏面の層に添加しても良いし、イラジエーション防止などの目的でハロゲン化銀乳剤層に添加しても良いし、フィルター染料として中間層（例えば異なる感色性乳剤層に挟まれた中間層や実質的に同一の感色性乳剤層に挟まれた中間層）や保護層に添加しても良い。

【0063】本発明による熱現像感光材料は構成要素であるハロゲン化銀乳剤、消色性色素の導入方法、塗設する際の層構成等によって種々の形態をとらせることが可能である。

【0064】モノシートの記録材料を形成する場合には、生保存安定性の点から、消色性色素と消色剤を分離した形で導入する必要がある。分離の方法としては例えば、重層構成にして消色性色素と消色剤を別層に添加することが挙げられる。この場合には中間層を設置するこ

とが好ましい。または、消色性色素および／あるいは消色剤を固体分散して加熱処理時まで両者が反応しない形で同一層あるいは別層に内蔵する方法なども可能である。

【0065】2シートの熱現像感光材料を形成する場合には、消色性色素をハロゲン化銀乳剤を含むシートに内蔵し、消色剤をもう一方のシートに内蔵させればよいので、それぞれの構成要素は上記した導入方法の何れかを利用して行うことが可能である。

【0066】本発明の熱現像感光材料には、像様に露光する方法として様々な手段を用いることができる。例えば、露光光源としては、タングステンランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、水銀灯、陰極線管フライングスポット、発光ダイオード、レーザー（例えばガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザー等）、CRT光源、およびFOT等、種々のものを単独であるいは複数組み合わせ用いることができる。半導体レーザーと第2高調波発生素子（SHG素子）等を用いることもできる。その他、電子線、X線、 γ 線、 α 線等によって励起された蛍光体から放出する光によって露光させても良い。露光時間は、通常カメラで用いられる1/1000秒～1秒の露光時間はもちろん、1/1000秒より短い露光、例えばキセノン閃光燈や陰極線管を用いた露光も利用できる。必要に応じて色フィルターで露光に用いる光の分光組成を調節することができる。本発明の感光材料はレーザー等を用いたスキャナー露光に用いることができる。

【0067】本発明の熱現像感光材料においては、像様露光と同時に、あるいは像様露光後、該感光材料を熱現像し、かつ着色層を消色させるために加熱する工程が含まれる。本発明の熱現像感光材料の着色層はモノシート系の場合には熱現像時、あるいはその後の再加熱処理によって消色させることができる。また、2シート系の場合には、感光シートを露光、熱現像した後に消色剤を含有するシートを重ね合わせて、再度加熱処理することによって消色させることができる。

【0068】この加熱手段としては、特開昭61-294434号公報記載の感光材料のように、感光材料の感光層が塗設されていない支持体上の面に発熱体層を設けて加熱しても良い。さらに特開昭61-147244号公報記載のように熱板、アイロン、熱ローラーを用いたり、特開昭62-144166号公報記載のように熱ローラーとベルトの間に感光材料を挟んで加熱する方法を用いても良い。

【0069】すなわち、該感光材料を感光材料の面積以上の表面積を有する発熱体と接触させて、全面を同時に加熱しても良い。また、上記のように発熱体と感光材料とを直接接触する加熱方法以外にも、電磁波、赤外線、熱風等を感光材料にあてて非接触の状態加熱することもできる。

【0070】また、加熱による熱現像および消色は像露光後0.1秒以上経過してから加熱することが望ましい。加熱温度は一般に60℃～250℃、好ましくは80℃～150℃であり、加熱時間は0.1秒から5分の間である。以下に、実施例によって本発明の効果を詳しく説明する。

【0071】

【実施例】実施例1

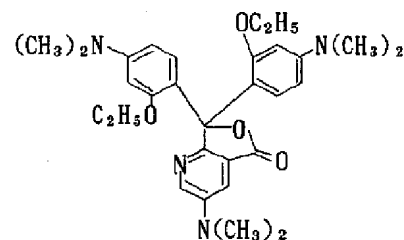
化合物(1)の合成方法

10 化合物A 5gをアセトニトリルに懸濁させ、内温を10℃に冷却し、そこに、1.35gのオキザリルクロライドを5分間で滴下した。滴下終了後、イミノジアセトニトリル1.84gを添加し、そのまま1時間攪拌させた。1時間後、KPF₆ 5.33gを溶解させた水300mlに反応液をそそぎ、析出した結晶を濾過し、目的物(1)を90%の収率で得た。化合物4および24も同様に、各々化合物B、Cから得られる。その他の染料も同様の方法で得ることができる。

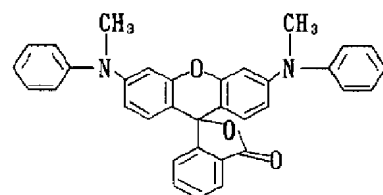
【0072】

20 【化11】

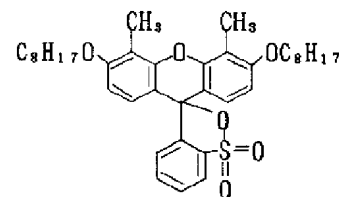
化合物A



化合物B



化合物C



【0073】実施例2

<乳剤の調製>

50 平板沃臭化銀乳剤

(工程A)ゼラチン7.5gとKBr 4.3gを含む水溶液1,600ccを40℃に保ちながら攪拌し、1.2MのAgNO₃水溶液41ccとKI 12モル%を含む1.4MのKBr/KI水溶液41ccをダブルジェットで同時に40秒間添加した。36gのゼラチンを添加した後58℃に昇温し、0.4MのAgNO₃水溶液36ccを添加した後アンモニアを添加し、15分間熟成して酢酸で中和した。さらに、1.9MのAgNO₃水溶液782ccと1.9MのKBr水溶液700ccを、pAgを8.4に保って流量を加速しながら(終了時の流量が開始時の4.2倍)17分間添加した。この後、この乳剤を35℃に冷却し常法のプロキュレーション法で水洗し、ゼラチン49gを加え、pH=5.5、pAg=8.8に調整した。得られた乳剤は、1kg当たり銀を1.2モル、ゼラチンを65g含有していた。得られた乳剤中の粒子は、0.27μmの平板粒子であった。

【0074】(工程B)上記の乳剤を種乳剤として30gとゼラチン33g及びKBr 1.2gを含む水溶液1,150ccを75℃に保ちながら攪拌し、1.8MのAgNO₃溶液387ccと、KIを10モル%含む1.6MのKBr/KI水溶液427ccをダブルジェットで*

*流量を加速しながら(終了時の流量が開始時の3.3倍)38分間添加した。

(工程C)その後、55℃に降温し1MのAgNO₃水溶液30ccと0.3MのKI水溶液100ccを3分間定量で添加し、引き続きKBr水溶液を添加してpAgを9.1にした後、2MのAgNO₃水溶液194ccと2.2MのKBr水溶液165ccを添加した。

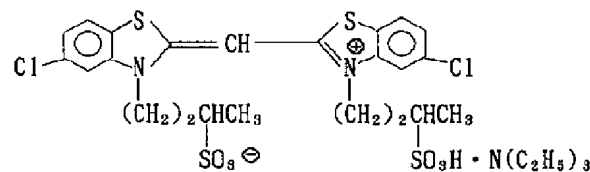
この後、この乳剤を35℃に冷却し、常法のプロキュレーション法で水洗し、ゼラチンを75g加え、pH=5.8、pAg=8.9に調整した。得られた乳剤中の粒子は、平均球相当径0.86μmの平板粒子であった。

【0075】前記乳剤について60℃、pH=6.2、pAg=8.4の条件で下記の各分光増感色素(青感、緑感、または赤感)、化合物I、チオシアン酸カリウム、塩化金酸およびチオ硫酸ナトリウムを添加して分光増感および化学増感を施した。化学増感剤の量は1/100秒露光の感度が最高になるように調節した。

【0076】

【化12】

青感性乳剤用増感色素IV

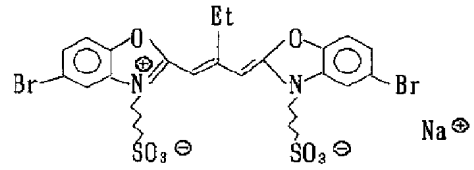


乳剤に対し 6.0×10^{-4} モル/モル銀

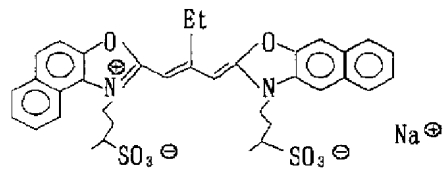
※ ※【化13】

【0077】

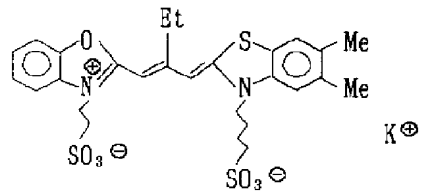
緑感性乳剤用増感色素I

乳剤に対し 5.3×10^{-4} モル／モル銀

緑感性乳剤用増感色素II

乳剤に対し 1.2×10^{-4} モル／モル銀

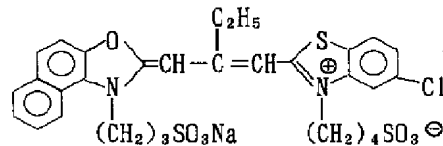
緑感性乳剤用増感色素III

乳剤に対し 4.5×10^{-5} モル／モル銀

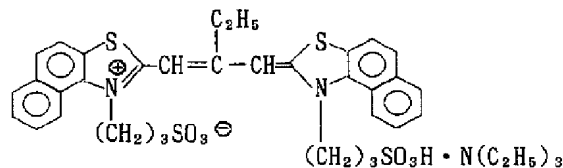
【0078】

* * 【化14】

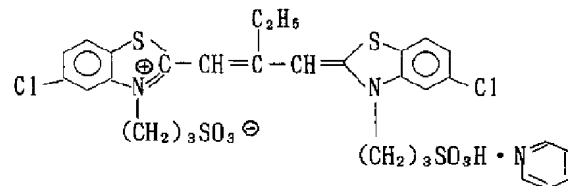
赤感性乳剤用増感色素V

乳剤に対し 2.4×10^{-4} モル/モル銀

赤感性乳剤用増感色素VI

乳剤に対し 1.1×10^{-5} モル/モル銀

赤感性乳剤用増感色素VII

乳剤に対し 3.4×10^{-4} モル/モル銀

化合物I



【0079】＜水酸化亜鉛分散物の調製方法＞一次粒子の粒子サイズが $0.2 \mu\text{m}$ の水酸化亜鉛の粉末 31 g 、分散剤としてカルボキシメチルセルロース 1.6 g およびポリアクリル酸ソーダ 0.4 g 、石灰処理オセインゼラチン 8.5 g 、水 158.5 ml を混合し、この混合物をガラスビーズを用いたミルで1時間分散した。分散後、ガラスビーズを汙別し、水酸化亜鉛の分散物 188 g を得た。

【0080】＜発色現像主薬及びカプラーの乳化分散物の調製方法＞表1に示す組成の油相成分、水相成分をそれぞれ溶解し、 60°C の均一な溶液とする。油相成分と水相成分を合わせ、1リットルのステンレス容器中で、直径 5 cm のディスペーサーのついたディゾルバーにより、 $10,000 \text{ rpm}$ で20分間分散した。これに、後加水と*

として、表1に示す量の温水を加え、 $2,000 \text{ rpm}$ で10分間混合した。このようにして、シアン、マゼンタ、またはイエローの3色のカプラー、および発色現像主薬の乳化分散物を調製した。

【0081】

【表1】

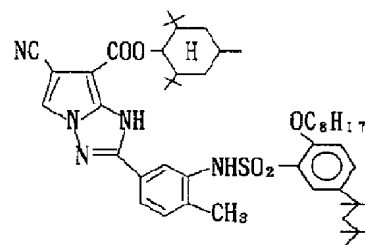
表1

		シアン	マゼンタ	イエロー
油相	シアンカプラー(1)	5.63 g	—	—
	マゼンタカプラー(2)	—	6.87 g	—
	イエローカプラー(3)	—	—	7.86 g
	現像主薬(4)	5.11 g	5.11 g	5.11 g
	カブリ防止剤(5)	3.0 mg	1.0 mg	10.0 mg
	高沸点溶媒(6)	5.37 g	5.99 g	6.49 g
水相	酢酸エチル	24.0 ml	24.0 ml	24.0 ml
	石灰処理ゼラチン	12.0 g	12.0 g	12.0 g
	界面活性剤(7)	0.60 g	0.60 g	0.60 g
	水	138.0 ml	138.0 ml	138.0 ml
	後加水	180.0 ml	180.0 ml	180.0 ml

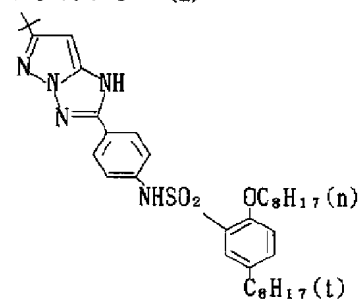
【0082】

【化15】

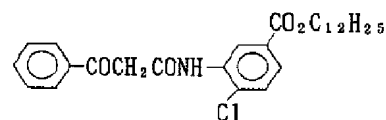
シアンカプラー(1)



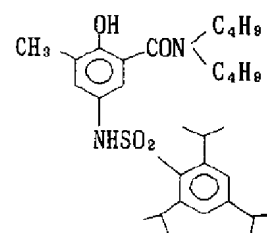
マゼンタカプラー(2)



イエローカプラー(3)



現像主薬(4)



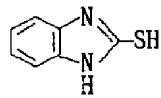
【0083】

【化16】

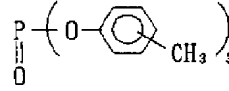
33

34

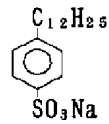
カブリ防止剤(5)



高沸点溶媒(6)



界面活性剤(7)



【0084】(フィルター層用染料組成物の調製)イエロー、マゼンタ、シアンの各フィルター層用染料組成物は以下のように乳化分散物として調製、添加した。表2に示す組成の油相成分、水相成分をそれぞれ溶解し、40℃の均一な溶液とする。油相成分と水相成分を合わせ、ホモジナイザーを用いて1000r.p.m.で5分間分散した。得られた乳化分散物に、後加水として、表2に示す量の温水を加え、2000r.p.m.で5分間混合した。

【0085】

【表2】

表2

		シアン	マゼンタ	イエロー
油相	シアン染料(1)	2.25 g	—	—
	マゼンタ染料(4)	—	2 g	—
	イエロー染料(24)	—	—	1.92 g
	トリクレゾールフェニール	2 g	2 g	2 g
	シクロヘキサノン	22cc	22cc	22cc
水相	石灰処理ゼラチン	3.5 g	3.5 g	3.5 g
	界面活性剤(7)	0.26 g	0.26 g	0.26 g
	水	37cc	37cc	37cc
	後加水	44cc	44cc	44cc

30

*

*【0086】このようにして得られた素材を用いて、表3、表4に示す多層構成の感光材料101を作成した。

【0087】

【表3】

表3 感光材料101の構成

層 構 成	添 加 素 材	添加量 (mg/m ²)
第8層 保護層	石灰処理ゼラチン	1000
	マツト剤(シリカ)	100
	界面活性剤(8)	100
	界面活性剤(9)	300
	水溶性ポリマー(10)	20
第7層 中間層	石灰処理ゼラチン	400
	界面活性剤(9)	15
	水酸化亜鉛	1200
	水溶性ポリマー(10)	15
第6層 イエロー発色層	石灰処理ゼラチン	1450
	青感性ハロゲン化銀乳剤	銀換算 800
	イエローカプラー(3)	629
	現像主薬(4)	409
	カブリ防止剤(5)	0.8
	高沸点溶媒(6)	519
	界面活性剤(7)	48
	水溶性ポリマー(10)	20
第5層 中間層 (イエローフィルター)	石灰処理ゼラチン	475
	イエロー染料(24)	260
	トリエチルホスフェート	270
	界面活性剤(7)	35
	水溶性ポリマー(10)	5
	硬膜剤(11)	65
第4層 マゼンタ発色層	石灰処理ゼラチン	1800
	緑感性ハロゲン化銀乳剤	銀換算 500

表4 感光材料101の構成(表3のつづき)

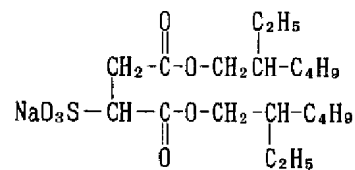
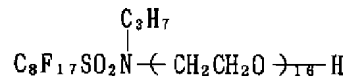
第4層 マゼンタ発色層	マゼンタカプラー(2)	423
	現像主薬(4)	281
	カブリ防止剤(5)	0.06
	高沸点溶媒(6)	330
	界面活性剤(7)	33
	水溶性ポリマー(10)	14
第3層 中間層 (マゼンタフィルター)	石灰処理ゼラチン	1000
	マゼンタ染料(4)	240
	界面活性剤(9)	8
	トリクレゾールスルフェート	270
	水酸化亜鉛	1200
	界面活性剤(7)	35
	水溶性ポリマー(10)	5
第2層 シアン発色層	石灰処理ゼラチン	720
	赤感性ハロゲン化銀乳剤	銀換算 350
	シアンカプラー(1)	250
	現像主薬(4)	204
	カブリ防止剤(5)	0.12
	高沸点溶媒(6)	215
	界面活性剤(7)	24
	水溶性ポリマー(10)	10
第1層 アンバーション層 (シアブルーフィルター)	石灰処理ゼラチン	240
	シアン染料(1)	150
	トリクレゾールスルフェート	130
	水溶性ポリマー(10)	10
	界面活性剤(7)	35
透明PETベース(100μm)		

【0089】

* * 【化17】

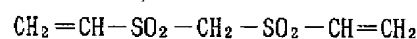
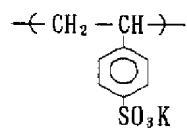
界面活性剤(8)

界面活性剤(9)



水溶性ポリマー(10)

硬膜剤(11)



【0090】更に表5に示す内容の処理材料R-1を作製した。

* 【0091】

* 【表5】

表5

層 構 成	添 加 素 材	添加量 (mg/m ²)
第4層 保護層	ゼラチン	3.4
	κ-カラギーナン	6.0
	水溶性ポリマー(20)	16.0
	マツト剤(22)	6.0
	硝酸カリウム	1.0
	界面活性剤(9)	7
	界面活性剤(23)	7
	界面活性剤(24)	1.0
第3層 中間層	ゼラチン	24.0
	水溶性ポリマー(20)	2.5
	界面活性剤(7)	8
	硬膜剤(25)	18.0
第2層 塩基発生層	ゼラチン	250.0
	媒染剤	250.0
	デキストラン	135.0
	界面活性剤(7)	2.5
	ピコリン酸グアニジン	600.0
第1層 7-ゲート層	ゼラチン	19.0
	水溶性ポリマー(20)	8
	界面活性剤(9)	9
	硬膜剤(25)	1.8
支持体(アルミ蒸着25μmポリエチレンテレフタレートフィルム)		

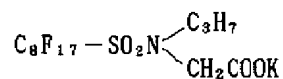
【0092】

* * 【化18】

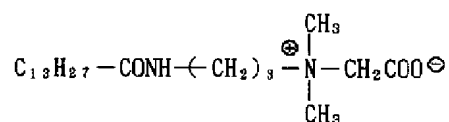
水溶性ポリマー(20) スミカゲルL-5H(住友化学(株)製)

マツト剤(22) ポリメチルメタクリレート(粒径4μ)

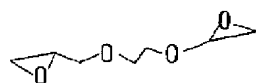
界面活性剤(23)



界面活性剤(24)



硬膜剤(25)



【0093】作製した感光材料101を通常の135ネガフィルムサイズに裁断し、穿孔し、カメラに装填して人物とマクベスチャートを撮影した。この撮影済感光材※50

※料の感光性層面に40℃の水を15cc/m²(最大膨潤量の45%に相当)付与後、処理材料R-1と膜面同士を重ね、83℃のヒートドラムで感光材料のバック面から

4 1

4 2

2 0 秒間加熱した。処理材料 R - 1 を感光材料 1 0 1 から引き剥がすと感光材料上にネガ画像が得られた。この画像をデジタル画像読み取り装置フロンティア S P - 1 0 0 0 (富士写真フイルム製) で読み取り、ワークステーション上で画像処理後、熱現像プリンター (P I C T R O G R A P H Y 3 0 0 0 、富士写真フイルム製) で出力したところ、粒状、シャープネスとも良好な人物像のプリントが得られた。また、感光材料を 4 5 ° C 、湿度 8 0 % の環境下、3 日放置後、同様の処理を行ったところ、やはり良好なプリントを得ることができた。

【 0 0 9 4 】また、本発明を構成する色素の化合物は処理時の消色性に優れており、処理で完全に消色した。また処理後に処理材料を分析した結果、本発明の化合物並びに求核剤 (消色剤) ピコリン酸グアニジンの付加体は存在しなかった。更に、本発明を構成する色素を添加することにより乳化物の経時安定性が良化するという予期しなかった効果も得られた。

フロントページの続き

(5 1) I n t . C l . ⁶

識別記号

F I

C 0 9 B 1 1 / 2 8

C 0 9 B 1 1 / 2 8

C
E
G
H
K

G 0 3 C 1 / 4 9 8
1 / 8 3

G 0 3 C 1 / 4 9 8
1 / 8 3